

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000089268
PUBLICATION DATE : 31-03-00

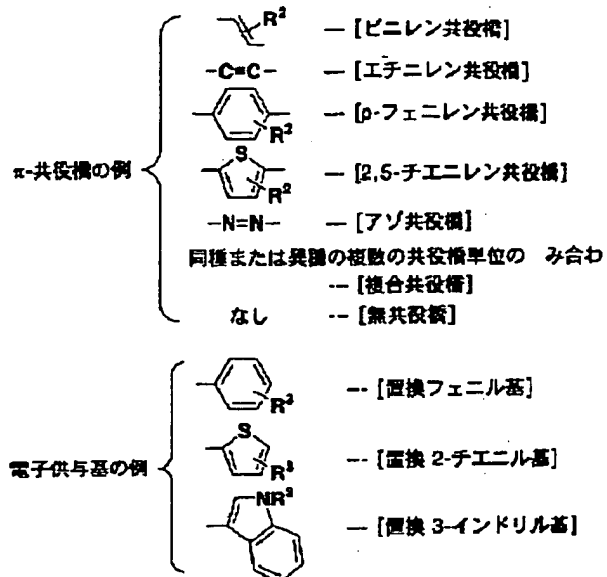
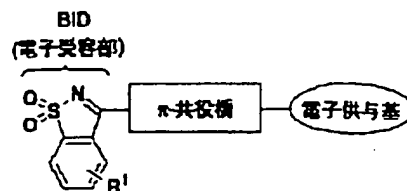
APPLICATION DATE : 13-09-98
APPLICATION NUMBER : 10297551

APPLICANT : IMAI TOSHIRO;

INVENTOR : ASHITAKA HIDETOMO;

INT.CL. : G02F 1/35 C07D275/06 C07D417/04
C07D417/06 C07D417/14

TITLE : NONLINEAR OPTICAL MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having both nonlinear optical effect and thermal stability by introducing specified benz[d]isothiazole-1,1-dioxide(BID) into the electron accepting part of a π -conjugate compound.

SOLUTION: This nonlinear optical compound is represented by formula and has an electron donative group bonding to one terminal of a π -conjugated system and BID or chemically modified BID as an electron accepting group bonding to the other terminal at a 3-position. Hydrogen is desirable as a substituent R1 on the BID but the substituent R1 is not limited as far as it does not deteriorate the electron accepting property of the BID part and a nitro or alkylsulfonyl group may be used. An alkyl or ω -hydroxyalkyl group other than the hydrogen may be used as the substituent R2 of the π -conjugated bridge excluding ethynylene and azo groups. A group having unpaired electrons such as an alkoxy or alkylthio group is desirably introduced as the substituent R3 on the electron donative group at the conjugated position with the π -conjugated bridge but this is not essential and hydrogen or an alkyl group may be used.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-89268

(P2000-89268A)

(43) 公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 2 F 1/35	5 0 4	G 0 2 F 1/35	5 0 4 2 K 0 0 2
C 0 7 D 275/06		C 0 7 D 275/06	4 C 0 3 3
417/04	2 0 9	417/04	2 0 9 4 C 0 6 3
	3 3 3		3 3 3
417/06	2 0 9	417/06	2 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-297551

(22) 出願日 平成10年9月13日(1998.9.13)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年3月14日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第74春季年会
 1998年講演予稿集▲I▼」に発表

(71) 出願人 598144214

今井 敏郎

札幌市西区西野5条7丁目10番14号

(72) 発明者 今井 敏郎

北海道札幌市西区西野5条7丁目10番14号

(72) 発明者 辻 孝

北海道札幌市中央区宮の森3条9丁目1番
30号704

(72) 発明者 佐々木 敬介

北海道千歳市末広8丁目9番3号スカイヒ
ルズ末広8-208

(72) 発明者 芦高 秀知

千葉県市原市青葉台7条6丁目6番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非線形光学材料

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、大きな二次非線形光学定数を有すると同時に熱的に安定な、有機非線形光学素子化合物を提供するとともに、それらを含む有機非線形光学材料を提供する。

【構成】 下記の一般式(I)で表わされる、 π 共役系の一方の端に電子供与基が結合し、他方の端に電子受容基としてのベンズ[d]イソチアゾール-1,1-ジオキシド(以下BIDと略す)または化学修飾されたBIDがその3位で結合することを特徴とした化合物、およびそれを含む有機非線形光学材料。

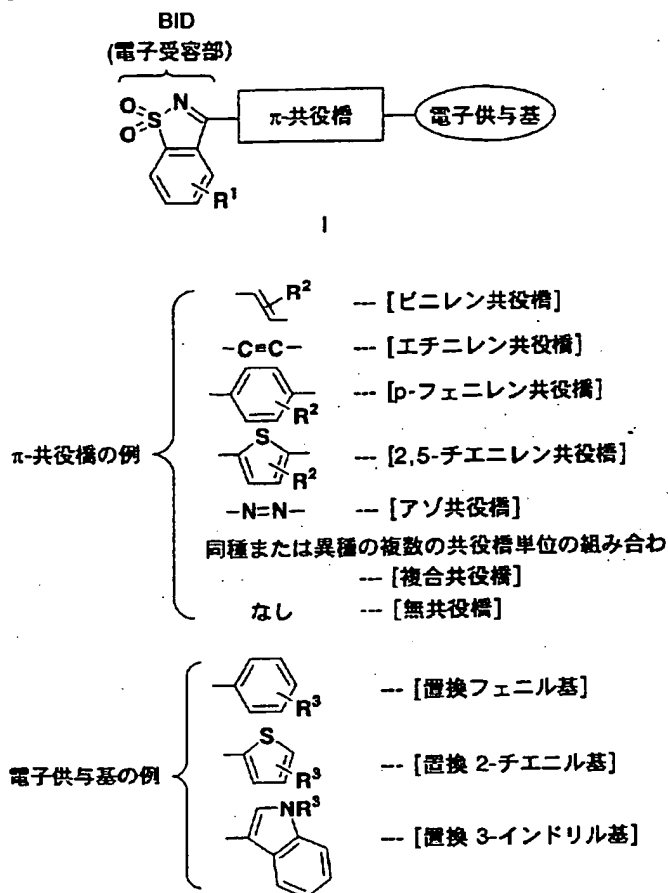
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(I)で表わされる、 π 共役系の一方の端に電子供与基が結合し、他方の端に電子受容基としてのベンズ[d]イソチアゾール-1, 1-

ジオキンド(以下BIDと略す)または化学修飾されたBIDがその3位で結合することを特徴とした非線形光学素子化合物。

【化1】



【化1の説明】 上記の一般式(I)において、 π 共役橋としてはいかなる π 共役系を用いてもよいが、望ましいものとして、ビニレン基、エチニレン基、芳香環基(例えば、p-フェニレン基)、ヘテロ芳香環基(例えば、2, 5-チエニレン基)、およびアゾ基、またはそれら複数の同種または異種の共役鎖の組み合わせ、を挙げることができる。電子供与基としては、ベンゼン系、非ベンゼン系芳香族炭化水素、またはヘテロ環を問わず、いかなる電子豊富な環状基を用いてもよい。BID上の置換基 R^1 としては水素が望ましいが、BID部分の電子受容性を大きく損なわない限り何でもよく、例えば、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン、アルキル基、 ω -ヒドロキシアシル基、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。BID部分は、同時に複数の置換基を持ってもよいとともに、その置換基との間で環構造の一部を成してもよく、アリール基またはヘテロアリール基の場合にはそれとの間で縮合環系を成してもよい。エチニレン基とアゾ基を除く π 共役橋上の置換基 R^2 としては水素の他に、アルキル基

や ω -ヒドロキシアシル基を挙げることができ、同時に複数の置換基を持ってもよいとともに、 π 共役橋との間で環構造の一部を成してもよい。また、電子供与基上の置換基 R^3 としては、 π 共役橋との共役位置にアルコキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、等の不対電子を持つ基の導入が望ましいが、それは必須ではなく、他に水素、アルキル基、および ω -ヒドロキシアシル基を挙げることができる。電子供与基部分は同時に複数の置換基を持ってもよいし、 R^3 はそれの置換する芳香環またはヘテロ環との間で環構造の一部を成してもよい。また、オキシ基、チオ基、およびアミノ基を持つ場合、その上のアルキル基は ω 位に水酸基を持ってもよく、アミノ基上の2つのアルキル基、アルキル基とアリール基、または2つのアリール基は互いに環構造の一部を成してもよい。ただし、一般式(I)で示される化合物のうち、3-(置換フェニル)-BID(無共役橋と置換フェニル供与基の組み合わせ)の系においては、単純なp-ジメチルアミノ置換体を除く、p-ジアルキルアミノ基、p-アルキルアリールアミノ基、またはp-

ジアリールアミノ基を含む化合物に限定し、また3-
(置換スチリール)-BID(ビニレン共役橋と置換フェニル供与基の組み合わせ)の系においては、p-アルキルチオ基、p-ジアルキルアミノ基、p-アルキルアリールアミノ基、またはp-ジアリールアミノ基を含む化合物に限定する。

【請求項2】 上記の一般式(I)で表わされるBID化合物を含有してなる非線形光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトリソ、オプトエレクトロニクス、光情報処理、光通信等の分野において有用な非線形光学材料に関するもので、主な用途としては光ファイバーを含む光導波路型の二次高調波発生(SHG)および電気光学(EO)デバイスへの応用を挙げることができる。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】 有機二次非線形光学材料を実用化する際の重要な要素は、大きな非線形光学特性を持つ化合物を開発すること、それらを材料化する際に非線形光学素子化合物の効率的な配向を達成すること、さらに得られた材料を性能低下を招かずにデバイス化することである。したがって、非線形光学化合物には、配向処理を含めての材料化の過程やデバイスの作成などの過程で晒される環境(特に高温)下でも変成を受けにくい安定性が要求される。また非線形光学化合物は、デバイス中で長期間のレーザー光の照射下での使用で劣化しない安定性も要求される。これまでに多数の非線形光学化合物が報告されているが、高い非線形光学特性と要求される高い安定性を兼ね備えた化合物は少ない。

【0003】

【問題を解決するための手段】 本発明では、プッシュプル型(あるいは分子内ドナー-アクセプター型)π共役化合物の電子受容部に従来用いられることの無かったBIDを導入することにより、その内包するスルホンイミン基の強い電子吸引力を利用して高い非線形光学特性を得ると同時に、そのベンゾ縮環系に由来する高い化学的安定性を利用して耐熱性を得ることができることを見出し、これにより非線形光学効果と熱安定性とを兼ね備えた化合物を提供する。

【0004】 また、本発明の非線形光学材料の形態としては、前記一般式(I)で表わされる化合物を、例えば、結晶として、溶液として、ゾルーゲル法で調製した有機無機複合材料として、樹脂中に分散させた材料として、あるいは樹脂に化学結合させた材料として用いる。化学結合型樹脂材料として用いる場合には、非線形光学素子は、公知の技術により、BID部分、π共役橋部分、または電子供与基部分のいずれかに導入したヒドロキシ基を介して樹脂と結合させる。樹脂としては、ポリ

アクリレート、ポリメタクリレート、等のポリエステル類や、ポリカーボネート類、ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリウレア類、ポリウレタン類、を利用することができる。ゾルや樹脂への分散材料および化学結合型材料においては、BID非線形光学素子化合物の配向はポーリングによって行うことができる。また、π共役橋にアゾ基を持つものについては、光支援配向を用いることもできる。

【0005】

【既知の関連化合物についての説明】 3位にπ共役系置換基を持つBID化合物としては、置換フェニル基または置換1-ナフチル基が直接結合した共役鎖長の短いものは、1896年に3-フェニル誘導体と3-(p-ジメチルアミノフェニル)誘導体が報告され(P. Frisch, Ber., 1896, 29, 2290)で以来、種々のアルキル、クロロ、アルコキシ、およびヒドロキシ基などの置換したフェニル誘導体と、より限られた数のナフチル誘導体が、主に写真用光学フィルター剤の合成中間体または薬理作用についての興味から合成されている(M. Davis, Adv. Heterocyclic Chem., 1972, 14, 43-98; 1985, 38, 105-133; およびそれらの参考文献)。しかし、BID化合物の非線形光学素子としての利用を考えた場合、単純にフェニル基やナフチル基だけを持つものよりも、適当なπ共役橋を挿入して共役長を延ばしたもののほうが、高い非線形光学特性を得るうえで有利と考えられ、実際に本発明ではそれを裏付ける結果を見出ししている(後述)。共役鎖長がそれ以上長いものとしては、わずかに3-(β-スチリール)誘導体と3-(p-メトキシ-β-スチリール)誘導体が報告されているにすぎない(R. A. Abramovitch, I. Shinkai, B. J. Mavunke, K. M. More, S. O'Conner, G. H. Ooi, W. T. Pennington, P. C. Srinivasan, and J. R. Stowers, Tetrahedron, 1996, 52, 3339-3354)。本発明の中では、置換3-(β-スチリール)誘導体も非線形光学化合物として重要な一群を成しているが、β-スチリール誘導体の系列においてはp-メトキシ置換体では電子供与性が不十分で、高い非線形光学活性は得られず、p位へのアルキルチオ基やジアルキルアミノ基の導入が望ましいことを見出ししている(後述)。他に、エチニレン基やアゾ基をπ共役橋として持つもの、およびチオフェン等のヘテロ環を電子供与性基部分や、π共役橋部分に含むものについては、全く前例が無く全て新規化合物である。なお、BID化合物全般について、非線形光学素子化合物としての観点からの評価報告は、これまでに前例がない。

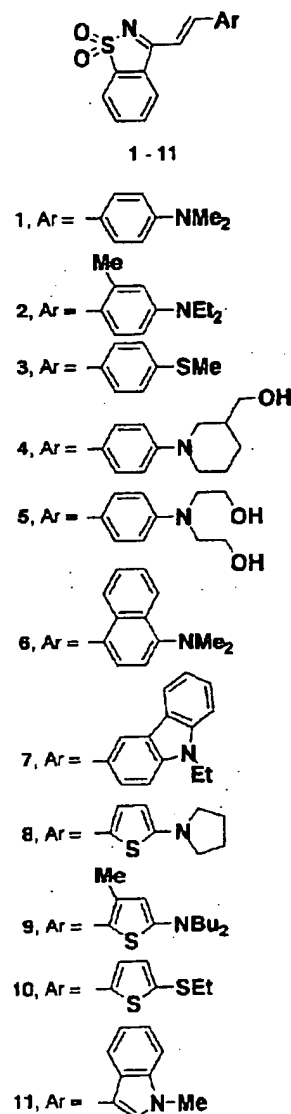
【0006】

【実施例】 以下に、一般式(I)で示される化合物の

具体例と、実施例を示すが、本発明はこれら具体例と実施例によって何ら制限されるものではない。

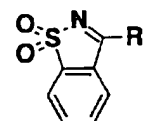
【0007】

【化2】

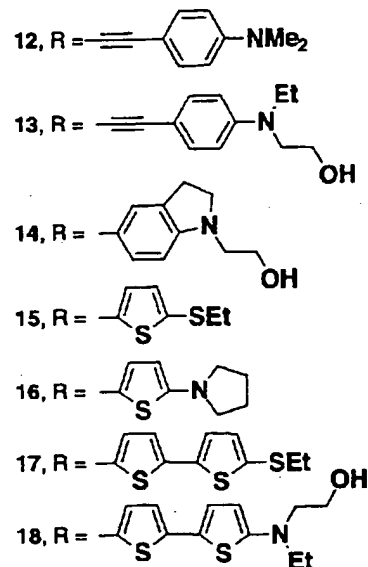


【0008】

【化3】



12 - 18



【0009】合成例1

3-(p-ジメチルアミノ-β-スチリル)ベンズ
[d]イソチアゾール-1, 1-ジオキド (化合物
1) : 25-ml の丸底フラスコに3-メチルベンズイ
ソチアゾール-1, 1-ジオキド [サッカリンと2当
量のメチルリチウムとの反応により一段階で得られる :
R. A. Abramovitch, E. M. Smith,
h, B. Puretschert, P. C. Srini
vasan, and G. M. Singer, J. Ch
em. Soc., Perkin Trans. 1, 19
74, 22, 2589-2594] 0.906 g (5.
0mmol)、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド
0.746 g (5.0mmol)、酢酸0.300 g
(5.0mmol)、および無水酢酸1.53 g (15
mmol) を入れ、上に塩化カルシウム管を取り付けた
還流管を付け、150℃付近に保った油浴で加熱を開始
した。還流下に5時間攪拌を続けた後、油浴をはずし、
まだ熱いうちにトルエン (5ml) を加え、室温に数時
間、次いで5℃に数時間置いて生成物を沈殿させた。固
体をろ過し、トルエンで洗い、乾燥して、濃紫色の微結
晶0.960 gを得た。これをクロロベンゼンから再結
晶し、濃青紫色の結晶0.872 g (収率56%)、融
点283-285℃、を得た。 ¹H-NMR (CDC
l₃, 90MHz) δ/ppm 3.10 [s, 6H],
6.72 (d, 2H, J=9.0 Hz) 7.01
(d, 1H, J=15.2 Hz), 7.5~8.0 [m
containing d at 7.60 (J=
9.0 Hz), 6H], 8.33 (d, 1H, J=1

5. 2 Hz). IR (KBr) 1600, 1580, 1540, 1500, 1435, 1375, 1310, 1185, 1155, 1130, 925, 775, 620 cm^{-1} . UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} 506 nm, ϵ 38000. MS (FD) m/z 312. Anal. Calc. for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C, 65.36; H, 5.16; N, 8.97; S, 10.27. Found: C, 65.14; H, 5.20; N, 8.82; S, 10.21.

【0010】合成例2

3-[2-(1-メチル-3-インデニル)エチニル]ベンズ[d]イソチアゾール-1, 1-ジオキシド(化合物11): 25-mlの丸底フラスコに、3-メチルベンズイソチアゾール-1, 1-ジオキシド0.494 g (2.73 mmol)、1-メチルインドール-3-カルバルデヒド0.456 g (2.86 mmol)、無水酢酸1.19 g (10.9 mmol)、および酢酸1.64 g (27.3 mmol)を入れ、上に塩化カルシウム管を取り付けた還流管を付け、150°C付近に保った油浴で加熱を開始した。還流下に17時間撪拌を続けた後、油浴をはずし、まだ熱いうちにトルエン(12 ml)を加え、室温に数時間、次いで5°Cに数時間置いて生成物を沈殿させた。固体をろ過し、トルエンで洗い、乾燥して、暗赤色の固体0.583 gを得た。これをニトロベンゼンとトルエンの約1対2混合物を用いて再結晶し、茶色の結晶0.466 g (収率53%)、融点284-286°C、を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz) δ /ppm 3.92 (s, 3H), 7.2-7.75 (m, 4H), 7.8-8.2 (m, 3H), 8.25-8.7 (m, 4H). IR (KBr) 1610, 1590, 1575, 1495, 1470, 1460, 1440, 1400, 1380, 1295, 1255, 1160, 1125, 1080, 1045, 925, 795, 775, 740, 615, 530 cm^{-1} .

【0011】合成例3

3-[p-(ジメチルアミノフェニル)エチニル]ベンズ[d]イソチアゾール-1, 1-ジオキシド(化合物12): 25-ml枝管付丸底フラスコにp-ジメチルアミノフェニルアセチレン0.726 g (5.0 mmol)を入れ、セプタムと三方コックを付けてアルゴン置換した後、無水THF 5 mlを加えた。これに、氷水浴で冷却下、n-ブチルリチウムの1.71 Mヘキサン溶液2.92 ml (5 mmol)を5分間かけて滴下しアセチリドとした。一方、ラバーセプタムを付けた50-ml枝管付丸底フラスコに3-クロロベンズイソチアゾール-1, 1-ジオキシド[サッカリンと五塩化リンの反応により一段階で調製できる: E. Stephen and H. Stephen, J. Chem. Soc., 1957, 490-492] 0.848 g (4.

2 mmol)を入れ、三方コックを付け、アルゴン置換し、無水THF 5 mlを加えた。その懸濁液に、氷水浴による冷却下撪拌しながら、先に調製したアセチリド溶液を約15分間かけて滴下した。その後、室温で6時間撪拌した後に、水を加えて反応を止め、生成物(かなりの量固体として析出)をクロロホルムで抽出した。有機相を飽和食塩水と水の1対1混合物で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、濃縮の後、生成物をフラッシュクロマトグラフィー(シリカゲル50 gを用い、塩化メチレン800 ml、次いでクロロホルム200 mlで展開)で単離した後、トルエンから再結晶して、濃青紫色の結晶0.398 g (収率31%)、融点256-259°C、を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz) δ /ppm 3.10 [s, 6H], 6.69 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.61, (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.6-8.0 (m, 4H). IR (KBr) 2155, 1605, 1590, 1545, 1510, 1480, 1445, 1385, 1360, 1330, 1230, 1185, 1164, 1120, 1080, 1040, 855, 825, 775, 580, 535, 525 cm^{-1} . UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} 460 nm, ϵ 45000. MS (FD) m/z 310. Anal. Calc. for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C, 65.78; H, 4.55; N, 9.03; S, 10.33. Found: C, 65.99; H, 4.77; N, 8.92; S, 10.28.

【0012】合成例4

3-[5-(5-エチルチオ-2-チエニル)-2-チエニル]ベンズ[d]イソチアゾール-1, 1-ジオキシド(化合物17): 10-ml枝管付丸底フラスコに、削状マグネシウム109 mg (4.5 mmol)をとり、枝管にラバーセプタムを付け、アルゴン置換した。無水THF 4.5 mlを加えた後、注射器をもちいて1, 2-ジブロモエタン676 mg (3.6 mmol)を5分かけて滴下し、臭化マグネシウムのTHF溶液を調製した。一方、ラバーセプタムを付けた20-ml枝管付丸底フラスコをアルゴン置換し、無水THF 3 mlに溶かした5-エチルチオ-2, 2'-ビチオフェン679 mg (3.0 mmol)を入れた。氷水浴で冷却しながら、n-ブチルリチウムの1.49 Mヘキサン溶液2.15 ml (3.2 mmol)を滴下し、さらに20分撪拌して、チエニルリチウム種を調製した。この溶液を、カニュレを用いて、先に調製した臭化マグネシウムの溶液に加えチエニルマグネシウム種を調製した。更に、ラバーセプタムを付けた50-mlの枝管付丸底フラスコに3-クロロベンズイソチアゾール-1, 1-ジオキシド605 mg (3.0 mmol)をとり、アルゴン置換し、THF 3 mlを加えた。これに、氷水浴による冷却下撪拌しながら、先に調製したチエニルマグネ

シウムの溶液をカニュレを用いて5分かけて滴下した。さらに室温で1時間攪拌した後、水10mlを加えて反応を停止し、生成物を塩化メチレンで抽出した。有機層を水で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過後に溶媒を減圧留去して、濃赤色固体990mg、融点183-186℃、を得た。これをトルエンから再結晶して、濃赤色結晶764mg (収率65%)、融点186.5-189℃、を得た。¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ/ppm 1.31 (t, J=7.3 Hz, 3H), 2.90 (q, J=7.3 Hz, 2H), 7.08 (d, 1H, J=3.4 Hz), 7.32 (d, J=3.4 Hz, 1H), 7.34 (d, J=4.4 Hz, 1H), 7.75-7.8 (m, 2H), 7.9-8.0 (m, 1H), 8.1-8.2 [m containing d, 8.15 (J=4.4 Hz), 2H]. IR (KBr) 1514, 1450, 1436, 1418, 1318, 1166, 794 cm⁻¹. UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} 435 nm, ε 26300. Anal. Calc. for C₁₇H₁₃NO₂S₄: C, 52.15; H, 3.35; N, 3.58; S, 32.76. Found: C, 52.23; H, 3.44; N, 3.50; S, 32.77.

【0013】実施例1

化合物1をポリ(メチルメタクリレート) (PMMA) に対して5重量%の割合で混合し、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液とした。この際、100mgのPMMAに対して1mlの溶媒を使用した。ガラス基盤上に、この溶液をスピンコートし、130℃で2時間加熱処理を行うことで溶媒を蒸発させて、化合物1の分散したPMMAの薄膜材料 (厚さ2.5-3mm) を作成した。これに対し、5kVの電圧で15分間コロナ放電によるボーリングの処理を行った後、He-Neレーザーの632.8nm光とNd:YAGレーザーの1064nm光を用いてm-line法により屈折率の測定を行った。次いで、Nd:YAGレーザーの1064nm光を基本波として二次高調波発生 (SHG) についてメーカーフリンジ測定を行った。532nmでの屈折率としてはクラマースクロニッヒの関係式から求めた値を用い、フリンジパターンを理論式によりフィッティン

グすることにより、また水晶を参照物質として用いることにより、非線形光学定数d₃₃=16pm/Vを得た。

【0014】

【発明の効果】 実施例1と同様にして、化合物12についてd₃₃=12pm/V、化合物3についてd₃₃=2pm/V、また比較化合物として3-(p-メトキシ-β-スチリール) ベンズ[d]イソチアゾール-1,1-ジオキシドについてd₃₃=約0.2pm/V、3-(p-ジメチルアミノフェニル) ベンズ[d]イソチアゾール-1,1-ジオキシドについてd₃₃=4.3pm/Vの値をそれぞれ得た。すなわち、3-置換BID化合物としては、p-ジメチルアミノフェニル基が直接置換したものでも比較的大きな非線形光学定数が得られるが、さらに共役橋として二重結合や三重結合を導入して共役長を延ばすことによってより大きな非線形光学定数が得られることが示され、β-スチリール誘導体においては、p-メトキシ、p-メチルチオ、そしてp-ジメチルアミノ置換体の順で非線形光学定数が、およそ一桁程度ずつ上昇することが示された。因に、従来非線形光学素子化合物としてよく用いられているディスプレイスレッド-1 (DR-1) に関して、ほぼ同じ条件で調製されたPMMA分散材料についてのほぼ同様の測定において、d₃₃=8.4pm/Vの値が報告されている。したがって、本発明は、それを上まわる性能のものを容易に得ることを可能にした。

【0015】一方、いずれのBID化合物においても、実施例1に示した様な、薄膜材料作成時における130-200℃での加熱処理や110-160℃でのボーリング処理において、分解または変成する様子は可視紫外スペクトルによる追跡で認められず、また高い融点 (200-300℃) を持つものの場合においてもそれらの融点で分解しないことから判断して、高い熱安定性が達成された。したがって、BID化合物の利用は、優れた非線形光学特性と高い熱的安定性とを兼ね備えた有機非線形光学材料を提供するという目的に有効であることが示された。

【0016】さらに、これらのBID化合物は、安価なサッカリンまたはその芳香環置換誘導体を原料として、しかも短工程で、合成できることも大きな利点である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C07D 417/06

417/14

識別記号

333

333

FI

C07D 417/06

417/14

333

333

マークド (参考)

(7) 開2000-89268 (P2000-89204

Fターム(参考) 2K002 AB12 CA06 HA20
4C033 AA01 AA05 AA12
4C063 AA01 AA03 BB01 BB03 CC61
CC92 DD08 DD10 DD61 DD92
EE05